

Sen. 09/964,506

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平 6 - 5 3 5 9 2

(24) (44) 公告日 平成 6 年 (1 9 9 4) 7 月 2 0 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

C03C 3/087

C03B 27/04

識別記号

庁内整理番号

F I

9041-4G

発明の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願昭 6 0 - 3 1 4 9 5

(22) 出願日 昭和 6 0 年 (1 9 8 5) 2 月 2 1 日

(65) 公開番号 特開昭 6 1 - 1 9 7 4 4 4

(43) 公開日 昭和 6 1 年 (1 9 8 6) 9 月 1 日

(71) 出願人 9 9 9 9 9 9 9 9 9

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号

(72) 発明者 山口 繁実

神奈川県横浜市鶴見区下末吉 6 - 1 1 -

1 3

(74) 代理人 弁理士 梅村 繁郎

審査官 米田 健志

(56) 参考文献 特開昭 5 9 - 5 0 0 4 5 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 強化ガラスの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 歪点以上の温度にあるガラスを急冷して、表層部と中央部に温度差を形成し熱的に表層部に強い圧縮応力を形成する強化ガラスの製造方法において、前記ガラスは重量%表示で実質的に

SiO<sub>2</sub> 6 3 ~ 7 5

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 . 5 ~ 7

TiO<sub>2</sub> 0 ~ 6

TiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 ~ 7

CaO 5 ~ 1 5

MgO 0 ~ 1 0

CaO+MgO 6 ~ 2 0

Na<sub>2</sub>O 8 ~ 1 8

K<sub>2</sub>O 0 ~ 5

Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 1 0 ~ 2 0

からなり、該ガラスの液相温度が 1 1 5 0 ℃ 以下である強化ガラスの製造方法。

【請求項 2】 前記ガラスは、重量%表示で実質的に

SiO<sub>2</sub> 6 3 ~ 7 5

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 . 5 ~ 7

TiO<sub>2</sub> 0 ~ 4

TiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 ~ 7

CaO 5 ~ 9 . 5

MgO 0 ~ 8

10 CaO+MgO 1 0 ~ 1 5

Na<sub>2</sub>O 1 0 ~ 1 5

K<sub>2</sub>O 0 ~ 5

Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 1 2 . 5 ~ 2 0

からなり、該ガラスの液相温度は 1 1 0 0 ℃ 以下である特許請求の範囲第 1 項記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【産業上の利用分野】

本発明は強化ガラスの製造方法に関する。

## 【従来の技術】

歪点以上の温度に加熱したガラスの表面を風冷等によつて急冷する強化ガラスの製造方法においては、例えば、次の組成のガラスが使用されている。

重量％表示で、 $\text{SiO}_2$  72.6,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.8,  $\text{CaO}$  8.0,  $\text{MgO}$  4.0,  $\text{Na}_2\text{O}$  12.5,  $\text{K}_2\text{O}$  0.8 その他 0.3 又は  $\text{SiO}_2$  71.1,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.6,  $\text{CaO}$  9.0,  $\text{MgO}$  3.8,  $\text{Na}_2\text{O}$  13.3,  $\text{K}_2\text{O}$  0.8 その他 0.4 である。かかるガラスは、液相温度が前者 1040℃、後者 1050℃であり、フロート法によつて素板を製造できるので、品質の優れた素板が比較的低コストで得られるという利点がある。

しかしながら、かかるガラスは風冷により熱的に強化する場合強化され難いという難点があり、板厚の薄い（例えば 3.5mm 以下）ガラスを該方法によつて強化し自動車用に適するような製造を得ることは実質的に困難であつた。

## 【発明が解決しようとする問題点】

本発明は上記難点を解決することを目的になされたもので、歪点以上の温度にあるガラスを急冷して、表層部と中央部に温度差を形成し熱的に表層部に強い圧縮応力を形成する強化ガラスの製造方法において、前記ガラスは重量％表示で実質的に

$\text{SiO}_2$	63～75
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.5～7
$\text{TiO}_2$	0～6
$\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	3～7
$\text{CaO}$	5～15
$\text{MgO}$	0～10
$\text{CaO} + \text{MgO}$	6～20
$\text{Na}_2\text{O}$	8～18
$\text{K}_2\text{O}$	0～5
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	10～20

からなり、該ガラスの液相温度が 1150℃ 以下である強化ガラスの製造方法を提供する。

本発明においては特定のガラスが使用されるが、その限定理由は次の通りである。

$\text{SiO}_2$  は、ガラスのネットワークフオーマーであり、 $\text{SiO}_2$  < 63% では耐候性が悪く、 $\text{SiO}_2$  > 75% ではガラスを熔融成形する際に失透を生成し易くなるのでいずれも好ましくない。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  は、ガラスの熱膨張係数を大きくし強化し易くなること、耐候性を向上すること及び粘性を調節することのために 1.5% 以上添加される。しかしながら、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  > 7% ではガラスの溶解性が低下するので好ましくない。 $\text{TiO}_2$  は必須成分ではないが、添加することにより  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と同様ガラスを強化し易くする。しかし、 $\text{TiO}_2$  > 6% ではガラスが黄色に着色しクリヤーな強化ガラスが得

られ難く、また、ヤング率が高くなり強化の際破損を生じ易くなるので好ましくない。 $\text{TiO}_2$  は望ましくは 4% 以下である。更に  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  < 1.5% では、風冷強化しやすい特性が得られず耐候性も低下するため好ましくない。 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  > 11% ではヤング率が高すぎ強化時に冷却割れを生じるため好ましくない。 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  は上記範囲中 3～7% の範囲が特に望ましい。

$\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  はフラックスとして、及び耐候性向上のため添加され、さらに  $\text{CaO}$  はヤング率及び熱膨張率を高めるため添加される。

$\text{CaO}$  < 5%,  $\text{CaO} + \text{MgO}$  < 6% では耐候性が悪く、 $\text{CaO}$  > 15%,  $\text{MgO}$  > 10%,  $\text{CaO} + \text{MgO}$  > 20% では失透しやすい、さらに  $\text{CaO}$  > 15% では熱膨張率、ヤング率が高すぎ風冷強化時冷却割れを生じるため好ましくない。

$\text{CaO}$  は上記範囲中 5～9.5% の範囲がより望ましく、また、 $\text{CaO} + \text{MgO}$  は上記範囲中 10～15% の範囲がより望ましい。

$\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  はフラックスであり、 $\text{Na}_2\text{O}$  > 18% 及び  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  > 20% では耐候性が悪く、 $\text{Na}_2\text{O}$  < 8%,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  < 10% では熔解性が悪い。 $\text{K}_2\text{O}$  > 5% ではガラスの熔解温度が上昇するのに加え、 $\text{K}_2\text{O}$  は  $\text{Na}_2\text{O}$  に比して高価であるので不適当である。

$\text{Na}_2\text{O}$  は上記範囲中 10～15% の範囲がより望ましく、また、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  は上記範囲中 12.5～20% の範囲がより望ましい。

本発明によるガラスは以上の成分が総量で 98% 以上であればよく、残部 2% については他の成分、例えば、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$  を含有することができる。

一方、かかる組成範囲にあるものでも液相温度が 1150℃ 以上のガラスは、フロート成形が難かしく、品質に優れた素板ガラスが得られ難いので好ましくない。液相温度は 1100℃ 以下が特に望ましい。

また、上記組成及び液相温度の範囲にあるガラスの内、熱膨張係数が  $90 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$  以上、ヤング率が 7200 Kg/mm<sup>2</sup> 以上のものは強化が入り易いので特に望ましい。

上記ガラスを強化するに当つては、従来の熱的な強化方法が使用される。即ち、歪点以上（通常は軟化点近傍）の温度のガラスを表面より急冷し、表層部と中央部に大きな温度差を形成した状態で徐冷温度域（即ち、徐冷点～歪点の温度範囲）を通過することにより表層部に強い圧縮応力を生成する。かかるガラスの急冷に当つては特に限定されるものではないが、ガラス表面に近接してノズルを配設し、該ノズルより風圧 500～1500 mmAq の常温で空気を吹付けることによつて達成される。冷却能を向上させるためにミストを含有させること及び冷却空気をを使用することもできる。また、肉厚の薄い例えば 3.5 mm 以下のガラスは強化の際変形し易いので平板状の製品を得る場合は、一周縁をフックによつて吊り下げ、ガラスを垂直に支持するのが好ましい。

尚、本発明に使用するガラスは、従来のフロートガラス

の製造設備を用いて製造することができ、製造技術面でも特別なものは必要としない。

#### 〔実施例〕

常法に従い、 $\text{SiO}_2$ 源とし珪砂、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 源としてアルミナ粉又は長石、 $\text{CaO}$ 及び $\text{MgO}$ 源とし石灰石、苦灰石及び水酸化マグネシウム、 $\text{Na}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_2\text{O}$ 源としソーダ灰、芒硝及び長石、さらに $\text{TiO}_2$ 源とし二酸化チタン粉を使用し、これらを目的とするガラス組成に従つて調合した。次いで、このバッチ5Kgを白金ルツボに入れ1450℃で5時間熔融し、板状に成形し冷却後研磨することにより3mm厚及び4mm厚の板ガラスを得た。これらのガラス組成については表1に記載すると共に、それらのガラスの液相温度、熱膨脹係数、ヤング率を同表に併記した。なお、熱膨脹率は20～400℃の平均値であり、ヤング率は計算値である。

次いで、これらのガラスを表2に記載した寸法に切断した後、その一周縁をフックにて吊り下げ、所定温度に加熱した。次いで、ガラス表面に対向して配設したノズルから室温の空気をガラス表面に吹付け強化した。かかる強化処理に使用したガラスの寸法、並びに加熱温度、ノズル口径、ノズルピッチ、空気の吹出圧力等については表2に併記した。

表

		1	2	3	4	比較例
ガラス組成	$\text{SiO}_2$	67.8wt%	67.8wt%	68.2wt%	69wt%	72.7wt%
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	5.0	5	2	3.2	1.8
	$\text{TiO}_2$	—	—	4	—	—
	$\text{CaO}$	11.5	9	8	9.5	8
	$\text{MgO}$	1.5	3.5	4	3.3	4
	$\text{Na}_2\text{O}$	13.0	11.5	12.5	13	12.5
	$\text{K}_2\text{O}$	1.0	3	1	2	0.8
	その他	0.2	0.2	0.3	—	0.2
液相温度		1120℃	1090	1040	1040	1040
熱膨脹率		$99 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$97 \times 10^{-7}$	$91 \times 10^{-7}$	$100 \times 10^{-7}$	$86 \times 10^{-7}$
ヤング率		7200kg/cm <sup>2</sup>	7200	7400	7100	7100
強化処理条件 イ			134個	—	131	66個
ロ(表面残留応力)(kg/cm <sup>2</sup> )		112個	112個 1066	— —	126	31個 847
ハ			—	190個		140個

1

表

2

強化処理条件	イ	ロ	ハ
板寸法	300×300× 4mm	600×250× 3mm	305×305× 4mm
n数	2	20	5

なお、同表の強化処理条件ロは、周縁を支持した、いわゆる自重曲げ強化法で行なつたものである。かくして強化したガラスをヨーロッパ規格(Economic Commission for Europe Regulation No.43のAnnex5)に従つて破砕試験を行ない、最も破片数の少ない部位について5cm×5cmに存在する破片数を測定した。その結果については表1に併記した。なお、強化処理条件ロで行なつたものについては表面残留応力も測定したので、その結果も同表へ併記した。

一方、比較例として本発明以外のガラスを使用し同様の強化処理を行ない、同様の破砕試験を行なつた。その結果についても表1に併記した。同表より明らかなように本発明によれば強化が容易に行なえ、板厚のより薄いガラスまで強化することができる。

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、化学強化法又は液冷強化法を使用しない限り困難とされていた板厚の薄い(3mm以下)ガラスについて風冷強化することができ、また、従来風冷強化で実施していた板厚の厚いガラスについては冷却能を低下することができるので設備費及び動力費を低下することができる。

強化処理条件	イ	ロ	ハ
加熱温度	630℃	630℃	640℃
吹出圧力	600mmAq	900mmAq	600mmAq
吹出ノズル口径	6φ	7φ	6φ

強化処理条件	イ	ロ	ハ
吹出ノズル ピッチ	40×45 <sup>mm</sup>	25×43 <sup>mm</sup>	40×45 <sup>mm</sup>

強化処理条件	イ	ロ	ハ
吹出口から ガラスまでの 距離	35 <sup>mm</sup>	40 <sup>mm</sup>	35 <sup>mm</sup>